



마이폴더저장

마이폴더보기

WIPS Family ( 7 )



EP 문서보기

## (54) THERMOPLASTICALLY PROCESSABLE GRAFT POLYMERS

- (19) 국가 (Country) : EP (EUROPEAN PATENT OFFICE)
- (11) 특허번호 (Publication Number) : 0409115 (1991.01.23) (See also : [EP 0409115 A3](#); [EP 0409115 B1](#))
- (13) 문헌종류 (Kind of Document) : A2 (PUBL. OF APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT)  
▶ [Show Kind Codes](#)
- (21) 출원번호 (Application Number) : 90113519 (1990.07.14)
- (75) 발명자 (Inventor) : SCHMID EDUARD DR SC NAT  
STOEPELMANN GEORG DR RER NAT
- (73) 출원인 (Assignee) : INVENTA AG
- (57) 요약 (Abstract) : [EP 문서요약] The invention relates to thermoplastically processible graft polymers which consist mainly of a styrene/maleimide basic structural unit and grafted-on polyamino acid chains, a process for the preparation thereof and their use. These graft polymers have good thermoplastic processing properties and a considerable variation of properties and are similar in their basic behaviour to the known polyamino acid polyamides or can be prepared without the use of a complicated branching regulator system.
- (51) 국제특허분류 (IPC) : C08F-008/30; C08G-081/02
- 유럽특허분류 (ECLA Code) : -
- (30) 우선권번호 (Priority Number) : [DE 198923769 A](#) (1989.07.18)
- 본 특허를 우선권으로 한 특허 : -
- 공개명세서 언어 (Language of Document) : D
- (81) 지정국 (Designated Country) : (National) CH DE FR GB IT LI  
(Regional) -
- 참고요약 (Other Abstract Info) : -
- 법적상태 (Legal Status) : -

Description (remarks)

Gazette Date

Code

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 409 115 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90113519.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 8/30, C08G 81/02**

(22) Anmeldetag: **14.07.90**

(30) Priorität: **18.07.89 DE 3923769**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.01.91 Patentblatt 91/04**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**  
**Selnaustrasse 16**  
**CH-8001 Zürich(CH)**

(72) Erfinder: **Schmid, Eduard, Dr. sc. nat.**  
**Valbeuna**  
**CH-7402 Bonaduz(CH)**  
Erfinder: **Stoeppelmann, Georg, Dr.rer. nat.**  
**Sculmserstrasse 14**  
**CH-7402 Bonaduz(CH)**

(54) **Thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymer.**

(57) Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymer, welche hauptsächlich aus einer Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit und angepfropften Polyaminosäureketten bestehend, ein Verfahren zur Herstellung derselben und ihre Verwendung. Diese Pfropfpolymeren besitzen gute thermoplastische Verarbeitungseigenschaften und eine erhebliche Variationsbreite von Eigenschaften und lehnen sich in ihrem Grundverhalten an die bekannten Polyaminosäurepolyamide an, können jedoch ohne Verwendung eines komplizierten Verzweigungsreglersystems hergestellt werden.

EP 0 409 115 A2

## THERMOPLASTISCH VERARBEITBARE PFROPFPOLYMERE

Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymeren, die eine geringe Anzahl an einer zentralen Struktureinheit angepfropfte Aminosäureketten besitzen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die DE 19 05 452 A2 offenbart extrem hochmolekulare Polyamid-Pfropfpolymeren zur Herstellung von Fäden und Folien mit einer verringerten Feuchtigkeitsempfindlichkeit, so dass damit alle durch eine Wasseraufnahme negativ beeinflussten mechanischen Eigenschaften verbessert sind. Sie beschreibt ausgehend von dem die Grundkette bildenden Olefinpolymeren mit Molmassen zwischen 10000 und 300000 g/Mol, die 50 bis 350 Seitenketten tragen, die Herstellung von Polymeren mit Molmassen von 300000 bis 800000 g/Mol, welche jedoch für eine Spritzgussverarbeitung nicht mehr geeignet sind.

In der DE 38 19 427 A1 sind mehrfach verzweigte reine Polyamidstrukturen beschrieben, wobei der Stand der Technik bezüglich der Herstellung verzweigter Polyamide unter Verwendung polyfunktioneller Carbonsäuren und Amine ausführlich dargelegt ist.

Will man Vernetzungserscheinungen während der hydrolytischen Polymerisation vermeiden, sind nur Aminosäuren und/oder Lactame als Grundmonomere verwendbar. Will man Polymere mit gezielt mehr als 3 Polymerketten pro Molekül herstellen, sind im allgemeinen polyfunktionelle Carbonsäuren und Amine nach streng einzuhaltenden Stöchiometrieregeln miteinander zu kombinieren.

Werden dabei die stöchiometrischen Anteile nicht exakt eingehalten, können sich die Polymereigenschaften drastisch ändern und es besteht bereits im Polykondensationsgefäß die Gefahr der Vernetzung. Zudem sind tri- und mehrfunktionelle Carbonsäuren, wie die in herkömmlicher Weise verwendete Trimesinsäure, nicht leicht zugänglich und teuer. Theoretische Untersuchungen bezüglich des rheologischen Verhaltens zentralverzweigter Polyamide mit Aminosäuren als Monomere sind im "Journal of the American Chemical Society" 70 (1948) auf den Seiten 2709 bis 2718 beschrieben. Die dort verwendeten Polycarbonsäuren sind jedoch nur schwer zugänglich, so dass sich diese Veröffentlichung insbesondere auf rheologische Studien an Polymerlösungen und kleinen Schmelzproben beschränkt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Polymere mit sehr guten thermoplastischen Verarbeitungseigenschaften und einer erheblichen Variationsbreite ihrer Eigenschaften und Anwendungsgebiete zu schaffen, die sich in ihrem Grundverhalten an die bekannten Polyaminosäurepolyamide anlehnen, welche jedoch ohne Verwendung eines komplizierten Verzweigungsreglersystems hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die Pfropfpolymeren des Anspruchs 1 gelöst.

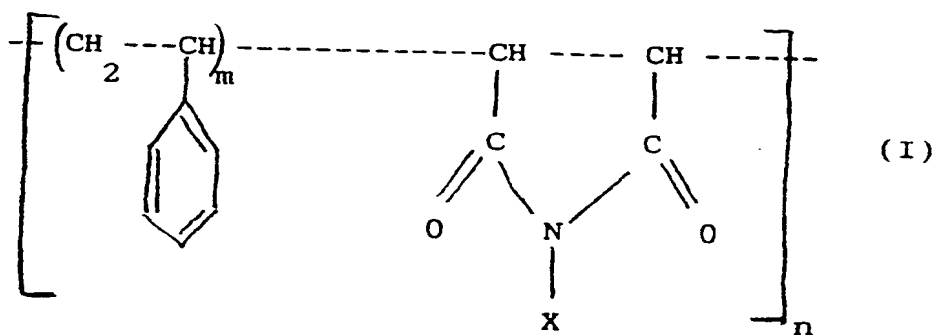
Die Ansprüche 2 bis 13 beinhalten bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Pfropfpolymeren und Anspruch 14 ihre Verwendung zur Herstellung von Formteilen.

Demgemäss betrifft die Erfindung neue, thermoplastisch verarbeitbare Polymere, die einen Aufbau aus Styrol/Maleinimid-Grundstruktureinheiten sowie angepfropfte Polymerketten aus Polyaminosäuren besitzen. Die Grundstruktur aus Maleinimid mit Styroleinheiten ist so aufgebaut, dass entsprechend der im Patentanspruch 1 angegebenen Formel I jeweils 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Styroleinheiten mit einer Maleinimideinheit verknüpft sind, wobei der Polymerisationsgrad derartiger Styrol-Maleinimid-Einheiten etwa 3 bis 15, bevorzugt 4 bis 8 und insbesondere 5 bis 7 beträgt, und wobei die Molmasse dieser Einheiten damit zwischen 600 und 9000, vorzugsweise zwischen 1200 und 6000 und insbesondere unter 2000 g/Mol liegt.

40

45

50



wobei

m = 1 bis 5 und

$n = 3$  bis 15 sind.

In der Formel I sind  $m$  und  $n$  naturgemäss statistische Mittelwerte. An der Stelle X erfolgt die Pfropfung mit Polyaminosäureketten, entsprechend  $n$  mit 3 bis 15, bevorzugt 4 bis 8 und insbesondere 5 bis 7, pro Molekül des Pfropfpolymeren. Daraus resultieren bei durchschnittlichen Polymerisationsgraden der Polyaminosäureketten von 30 bis 70 Pfropfpolymeren im Molmassebereich von 10000 bis 100000 g/Mol.

Dieser Molekülaufbau gewährleistet im Gegensatz zu einer kammartigen Struktur mit einer sehr grossen Anzahl von Polyaminosäureseitenketten eine ausgezeichnete Schmelzfließfähigkeit bei unverändert guten mechanischen Eigenschaften, die auch im Vergleich zu Kettenmolekülen mit vergleichbarer Molmasse deutlich verbessert ist.

Die erfindungsgemässen Pfropfpolymeren lassen sich in hervorragender Weise thermoplastisch, insbesondere im Spritzgussverfahren, verarbeiten. Dabei zeichnen sie sich insbesondere dadurch aus, dass sich selbst komplizierte Teile mit dünnen Wandstärken unter Erzielung einer ausgezeichneten Oberfläche erzeugen lassen.

Viele Eigenschaften der neuen erfindungsgemässen Polymeren lassen sich durch die gezielte Wahl der Monomeren für die Polymerketten in einem breiten Bereich vorausbestimmen. Wird zum Beispiel Caprolactam als Monomeres gewählt, besitzt das Pfropfpolymer weitgehend die Eigenschaften von Polyamid-6, wenn der Gewichtsanteil der zentralen Styrol-Maleinimid-Einheit unter etwa 50 Gew.-% liegt. Werden Aminoundecansäure bzw. Aminolaurinsäure als Monomere für die Polymerkette ausgewählt, lehnen sich die Polymereigenschaften an die Eigenschaften der Homopolyamide Polyamid-11 bzw. Polyamid-12 an. Werden Copolyamide aus Gemischen dieser Monomeren angestrebt, können aus dem Mischungsverhältnis der Monomeren und dem Gewichtsanteil der Grundstruktureinheit weitere Polymereigenschaften, wie der Schmelzpunkt, die Kristallisationsfähigkeit, die Wasseraufnahme, die Chemikalienbeständigkeit, die Härte etc., gezielt beeinflusst werden.

Die Zahl  $n$  der Styrol-Maleinimid-Einheiten sowie das durch  $m$  ausgedrückte Verhältnis von Styrol zu Maleinsäureanhydrid des zur Herstellung der Pfropfpolymeren eingesetzten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harzes (SMA) beeinflussen die Polymereigenschaften ebenfalls nachhaltig. Liegt das Verhältnis  $m$  nahe bei 1 und  $n$  bei 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 8 und insbesondere bei 5 bis 7, dann entstehen besonders bevorzugte Pfropfpolymeren mit einer weitgehend zentral verzweigten Polymerstruktur. Im Vergleich zu beispielsweise linearem Polyamid aus denselben Polyamidbausteinen (beispielsweise 6-Lactam) besitzen sie bei ähnlichem Molekulargewicht deutlich bessere Verarbeitungseigenschaften, weil die Polymerschmelze unter Belastung deutlich besser fließt.

Die erfindungsgemässen Pfropfpolymeren bestehen aus einer zentralen Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit mit angepfropften Polyaminosäureketten, welche Carboxylendgruppen tragen, die ihrerseits zumindest teilweise mit primären Aminen umgesetzt sein können. Die Polymermasse kann lineare Polyaminosäuremoleküle in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% enthalten. Das zur Herstellung der Grundstruktureinheit verwendete SMA-Harz besitzt vorzugsweise einen Aufbau, in welchem 1 bis 5 Styroleinheiten mit einer Maleinsäureanhydrid-Einheit (MA) verbunden sind, wobei die Zahl der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Einheiten (SMA) 3 bis 15 beträgt. Besonders bevorzugt sind SMA-Oligomere mit einer geringen Zahl, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2, Styroleinheiten pro MA und einer Zahl der SMA-Einheiten von 4 bis 8 und insbesondere von 5 bis 7.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Polyaminosäureketten Aminosäuren und/oder Lactame verwendet. Insbesondere werden Caprolactam, Oenantholactam und Laurinlactam sowie die entsprechenden Aminocarbonsäuren, wie  $\omega$ -Aminoundecansäure,  $\omega$ -Aminododecansäure und 4-Aminomethylbenzoesäure verwendet. Je nach den gewünschten Produkteigenschaften können die Monomeren oder ihre Gemische verwendet werden. Wird zur Polymerherstellung ein Gemisch aus SMA-Harz und Monomeren, beispielsweise Aminoundecansäure, eingesetzt, dann besitzt das Pfropfpolymer COOH-Endgruppen.

Soll deren Konzentration herabgesetzt werden, kann dem Monomerengemisch ein primäres Amin zugefügt werden. Je nach der Konzentration an zugesetztem primärem Amin wird dabei die Anzahl der Carboxylendgruppen gezielt verringert. Wird eine solche Menge an primärem Amin eingesetzt, die grösser ist als diejenige, welche den vom SMA-Zentrum aus wachsenden Polyaminosäureketten entspricht, dann wirkt das primäre Amin selbst als Kettenregler und in der Polymerschmelze entstehen im entsprechenden Gewichtsanteil lineare Polyaminosäureketten.

In vorteilhafter Weise wird daher das primäre Amin in einer maximalen Konzentration eingesetzt, die der folgenden Formel entspricht:

$$C_A \leq C_{SMA} \cdot n + 50 \mu\text{Mol/g Polymer}$$

Dabei bedeuten:

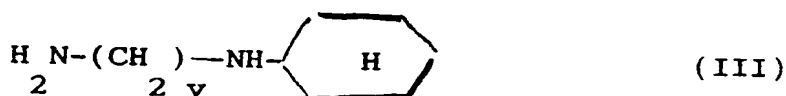
$C_A$  die Konzentration des primären Amins,

$C_{SMA}$  die Konzentration des SMA-Harzes

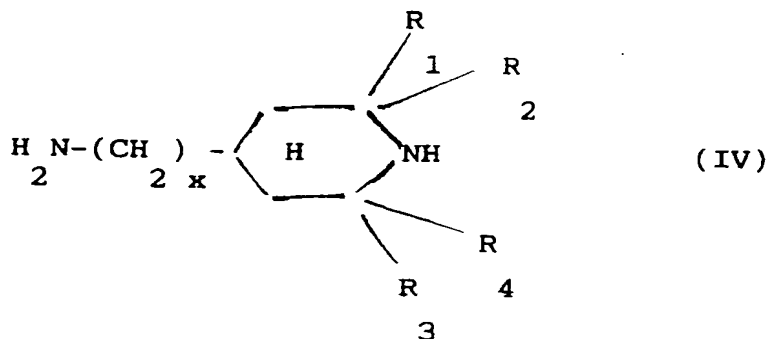
je ausgedrückt in  $\mu\text{Mol/g}$  der entstehenden Polymermasse und  
n die Zahl der MA-Einheiten des SMA-Harzes.

Als primäre Amine kommen vorzugsweise aliphatische Amine mit insbesondere 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise linear sind, wie Tridecylamin, cycloaliphatische Amine mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Cyclohexylamin und aromatische Amine mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Benzylamin, infrage.

Ferner können Amine mit einer kondensationsaktiven und einer sterisch abgeschirmten (gehinderten) Aminogruppe eingesetzt werden, wie:



wobei y für 2 bis 12 steht und insbesondere 3 ist, und:



wobei x für 0 bis 12 steht und  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylgruppen, sind.

Sollen die Carboxylendgruppen des Pfropfpolymeren erhalten bleiben oder sind zusätzliche lineare Polyaminosäureketten erwünscht, dann kann dem zu polymerisierenden Monomerengemisch auch eine Mono- und/oder Dicarbonsäure in kettenlängen-regelndem Anteil zugeführt werden. Als Monocarbonsäuren kommen aliphatische Monocarbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäure, aromatische Monocarbonsäuren mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Benzoesäure, araliphatische Monocarbonsäuren mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie alicyclische Monocarbonsäuren mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen infrage. Als Dicarbonsäuren seien aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, aromatische Dicarbonsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Terephthalsäure, araliphatische mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie alicyclische mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, erwähnt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Pfropfpolymeren erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass den als Monomeren eingesetzten Aminosäuren und Lactamen oder Mischungen davon ein SMA-Harz zugesetzt wird und die Mischung aufgeschmolzen und in an sich bekannter Weise hydrolytisch polymerisiert wird.

Sind die Monomeren ausschliesslich Aminosäuren, so läuft nach dem Aufschmelzen eine reine Polykondensationsreaktion ab und die Aminogruppen der Aminosäuren reagieren mit den MA-Gruppen des SMA-Harzes unter Ausbildung der Imidstruktur, während über die Carboxylgruppen die Ankondensation der wachsenden Polyaminosäureketten erfolgt.

Wird ein Lactam verwendet oder mitverwendet, dann wird in zweckmässiger Weise zur Oeffnung des Lactamringes eine Druckphase vorgeschaltet. Diese Massnahme ist insbesondere bei Verwendung von Laurinlactam zweckmässig. Die Bedingungen für eine derartige Druckphase entsprechen denjenigen, wie sie bei der Polyamid-12-Herstellung eingehalten werden. In zweckmässiger Weise werden Reaktionstemperaturen von  $150^\circ\text{C}$  und darüber eingehalten, wobei die Reaktionstemperaturen vorzugsweise  $290^\circ\text{C}$  nicht überschreiten sollten.

Werden monofunktionelle Verbindungen, insbesondere primäre Amine, in einem Ketten- bzw. Endgruppenregelndem Molanteil mitverwendet, dann ist die Polykondensation in der Endphase verzögert, da die wachsenden Kettensegmente miteinander rekombinieren müssen. In diesem Fall ist die Kondensationszeit gegebenenfalls zu verlängern bzw. die Temperatur zu erhöhen und vorteilhafterweise Vakuum anzulegen. Nach Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes kann die Schmelze als Strang abgezogen und der

Strang nach Erstarren in üblicher Weise granuliert werden.

Verarbeitungsversuche unter Einsatz erfindungsgemässer Polymerer, beispielsweise durch Spritzguss, zeigen, dass sie unter Belastung sehr gut fließende Schmelzen ergeben, wobei auch dünnwandige und komplizierte Teile leicht hergestellt werden können. Wegen ihrer, zum Beispiel im Vergleich zu linearem Polyamid, hohen Konzentration an Endgruppen, die bevorzugt Carboxylgruppen sind, eignen sich solche Produkte zum Beispiel als Schmelzkleber, wobei durch spezifische Wahl des Monomereingemisches der Schmelzpunkt gezielt an die Praxisanforderungen angepasst werden kann. Auch eignen sie sich zum Füllen und Verstärken mit Mineralien und Glasfasern, wenn diese (was heute üblich und Stand der Technik ist) mit Aminsilan beschichtet sind. Werden Formulierungen mit -NHR-Kettenenden ( $R = \text{Alkyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen}$ ) gezielt hergestellt, so eignen sie sich auch für Silanvernetzung, zum Beispiel nach dem in der CH-PS 663 621 beschriebenen Verfahren, wobei wegen deren möglichen hohen Konzentration an vernetzungsaktiven -NHR-Kettenenden sehr hohe Festigkeiten erhalten werden können.

Auch können die erfindungsgemässen Ppropfpolymeren mit allen üblichen Polymeradditiven sowie Füll- und Verstärkungstoffen nach dem Stand der Technik modifiziert sein. Als derartige Materialien seien beispielsweise erwähnt: Stabilisatoren (gegen Hitze-, Licht- und Strahleneinwirkung sowie Abbau während des Verarbeitens), Farbstoffe und Pigmente, Weichmacher, Mineralien und Glaskugeln, faserförmige Zusätze zum Beispiel aus Glas, Kohlenstoff und Mineralien.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Als Monomeren kommen folgende Verbindungen zum Einsatz:

Verbindung	Abkürzung
Caprolactam	CL
$\omega$ - Aminocaprinsäure	ACS
$\omega$ - Aminolaurinsäure	ALS

Die Imidbildende Komponente sind Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harze (SMA) (Produkte, die unter dem Warenzeichen SMA-Resins ® mit den Typenbezeichnungen 1000, 2000 und 3000 von Arco Chemicals, Channelview, Texas, USA, vertrieben werden).

Tabelle 1 charakterisiert die Eigenschaften verschiedener verfügbarer SMA-Harze:

Tabelle 1

SMA-Typ	Mn(g/Mol)	Schmelzbereich/°C	Säurezahl	Zahl der MA-Einheiten pro SMA-Molekül im stat. Mittel
1000	1600	150 - 170	480	6,9
2000	1700	140 - 160	350	5,4
3000	1900	115 - 130	275	4,6

Die Säurezahl gibt dabei die Menge KOH in mg an, die benötigt wird, um die Carboxylgruppen von einem Gramm SMA-Harz zu neutralisieren.

In den erfindungsgemässen Ppropfpolymeren, die Amino-Endgruppen enthalten, wurde den Monomeren 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan (Laromin C-252 R der Firma BASF) zugefügt.

#### Beispiel 1 bis 7

Im Labormasstab werden die Ausgangsmonomeren und das SMA-Harz sowie gegebenenfalls das Laromin C-252 mit ungefähr 1-3 ml Wasser in ein Kondensationsrohr eingewogen und bei 200 bis 220 °C unter ständigem N<sub>2</sub>-Strom aufgeschmolzen. Nach 1 Stunde wird die Temperatur auf 250 bzw. 270 °C erhöht und 4 bis 6 Stunden kondensiert.

Die jeweiligen Rezepturen und Versuchsbedingungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Es ergeben sich stets ungefähr 70g Ppropfpolymere, deren Eigenschaften zur Charakterisierung ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt sind. An diesen drucklos geführten Laboransätzen wird gezeigt, dass durch das Verhältnis von

Aminolaurinsäure zu SMA-Harz die Lösungsviskosität, Schmelzviskosität und die COOH-Gruppen-Konzentration festgelegt wird. Weiterhin ist ersichtlich, dass in den erfindungsgemässen Beispielen die  $\text{NH}_2$ -Endgruppenkonzentration nicht grösser als  $7\mu\text{Mol/g}$  Polymer ist.

Die Glasumwandlungstemperaturen ( $T_g$ ) und Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit dem Thermo-Analysis-System 990 (Du Pont) gemessen. Als  $T_g$  wurde der Beginn der Glasumwandlungs-, als Schmp. das Maximum der Schmelzendotheimerie genommen.

Die Lösungsviskositäten  $\eta_{\text{rel.}}$  wurden entsprechend DIN 53 727 bestimmt, wobei die Polymerkonzentration in m-Kresol 5 mg/ml betrug.

Die Schmelzviskositäten wurden bei  $270^\circ\text{C}$  und einer Belastung von 122.6 N nach einer Verweilzeit von 10 Min. mit dem MFI-21.6 Analyzer der Firma Göttfert analog DIN 53 735 gemessen.

### Beispiele 8 bis 13

Die Beispiele 8 bis 13 im halbtechnischen Masstab werden durch Polykondensation in Stahlautoklaven, die für Ueberdruck ausgelegt sind und mit Wärmeträgeröl beheizt werden, erhalten. Dabei werden die Monomeren, das SMA-Harz und gegebenenfalls das Laromin in den Mengen nach Tabelle 3 eingewogen.

Für die Chargen mit 7 kg Produkt werden 500 ml Wasser, für die 45 kg-Chargen werden 6 l Wasser hinzugegeben. Der Autoklav wird verschlossen, Stickstoff eingeleitet und unter Rühren die Temperatur auf  $220^\circ\text{C}$  erhöht. Nachdem sich ein Druck von 10 bar aufgebaut hat, wird die Schmelze 3 Stunden bei dieser Temperatur und diesem Druck gerührt. Anschliessend wird der Autoklav unter Stickstoff geöffnet, so dass sich der Ueberdruck abbauen kann.

Nach Erreichen von Atmosphärendruck wird die Temperatur auf die Werte, wie in Tabelle 3 angegeben, erhöht.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Autoklav geöffnet und das Polymere durch Einleiten von Stickstoff ausgetragen. Der Strang wird durch ein Wasserbad gezogen und granuliert. Die Pfröppolymere, welche auf Caprolactam sowie Aminocaprinsäure basieren, werden durch Extraktion mit Wasser vom monomeren Caprolactam befreit. Das Granulat wird bei  $80^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden Zugstäbe von 4mm Dicke vom Typ Nr. 3 gemäss DIN 53 455 und zur Messung der Kerbschlagzähigkeit werden Norm-Kleinstäbe  $50 \times 6 \times 4$  mm gemäss DIN 53 453 durch Spritzguss hergestellt. Der Elastizitätsmodul aus dem Zugversuch wird nach DIN 53 457 bestimmt.

Die Resultate der Untersuchungen an den Produkten der Beispiele 8 bis 13 sind den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen.

Tabelle 2.

	Rezeptur			Verfahren				Analytik					Endgruppen $\mu\text{mol/g}$	
	Beisp.	ALS/g	SMA 1000		T/°C	t/h	T/°C	t/h	Tg/°C	Schmp/°C	$\eta_{\text{rel}}$	SMV / Pa.s 122.6 N/270 °C	COOH	NH <sub>2</sub>
			$\mu\text{mol/g}$	g										
5														
10	1	72,6	10	1,1	200	1	270	4	24	180	2,45	1691	63	<5
	2	"	20	2,2	"	"	250	"	24	180	1,83	75	137	<5
	3	"	30	3,4	"	"	"	"	26	179	1,62	20	151	7
	4	"	40	4,5	"	"	"	"	23	177	1,45	<10	256	<5
15	5	"	50	5,6	220	"	"	"	24	174	1,47	"	310	"
	6	"	75	8,4	200	"	"	"	18,5	171	1,31	"	429	"
	7	"	100	11,2	"	"	"	"	19	166	1,22	"	500	"
Abkürzungen:														
20	ACS Aminocaprinsäure													
	ALS Aminolaurinsäure													
	CL Caprolactam													
	SMA Styrol-Maleinsäure-Anhydrid-Harz													
25	LAR Laromin C-252													
	SMV Schmelzviskosität													

Tabelle 3.

35	Rezeptur								Verfahren Druckphase			Entgasen				
	Beisp.	CL/kg	ACS/kg	ALS/kg	SMA 1000		LAR									
					$\mu\text{mol/g}$	kg	$\mu\text{mol/g}$	g	T/°C	t/h	p/at	T/°C	t/h	T/°C	t/h	
40	8	45	0,55	-	15	1,15	-	-	220	3	10	240	3	270	3	
	9	7,5	-	0,24	15	0,19	-	-	220	3	10	240	3	270	3	
	10	45	0,52	-	15	1,08	-	-	220	3	10	240	1	270	2	
	11	7,5	0,24	-	15	0,19	125	152	220	3	10	240	3	270	3	
	12	-	-	45,00	20	1,44	-	-	220	3	10	270	4	-	-	
	13	2,3	-	4,00	20	0,20	-	-	220	3	10	240	1	270	4	
	45 Abkürzungen:															
ACS Aminocaprinsäure																
ALS Aminolaurinsäure																
CL Caprolactam																
50	SMA Styrol-Maleinsäure-Anhydrid-Harz															
	LAR Laromin C-252															
	SMV Schmelzviskosität															



Tabelle 4.

5

Analytik Pfropfpolymerer Technikumsstabs.						
Beisp.	Endgruppen		Lösungs-Viskosität	SMV	SCHMP	TG
	COOH	NH <sub>2</sub>	$\eta_{rel}$	[Pa.s]	[ °C]	[ °C]
	[ $\mu$ mol/g]					
8	138	12	1,802	51	220	42
9	113	<5	2,195	214	220	44
10	135	13	2,167	174	220	43
11	22	132	1,872	165	222	42
12	147	9	2,120	264	176	20
13	119	10	2,036	60	126	7

10

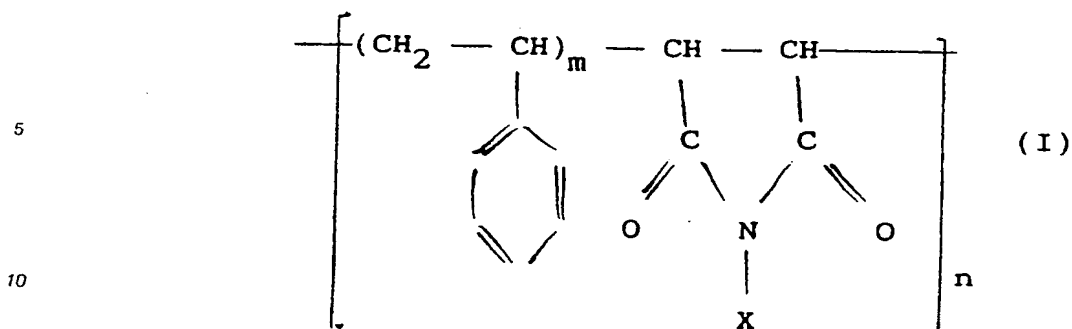
15

Tabelle 5.

Mechanische Eigenschaften.										
Beisp.	Kerbschlagzähigkeit.		Zug-E-Modul		Yield-Spannung		Yield-Dehnung		Reiss-Festigkeit	
	[KJ/m <sup>2</sup> ]/23 °C		[N/mm <sup>2</sup> ]		[N/mm <sup>2</sup> ]		[%]		[N/mm <sup>2</sup> ]	
	Tro.	Kond.	Tro.	Kond.	Tro.	Kond.	Tro.	Kond.	Tro.	Kond.
8	3	O.B.	-	700	83	30	12	27	59	52
9	3	O.B.	-	1270	85	39	11	45	57	45
10	2	O.B.	-	960	-	43	-	37	89	48
11	2	23	-	1110	-	37	-	39	65	42
12	-	5	-	1470	-	53	-	25	49	48
13	13	O.B.	-	540	48	29	14	35	27	25
Abkürzungen:										
Tro. Trocken										
Kond. Konditioniert										
O.B. ohne Befund										

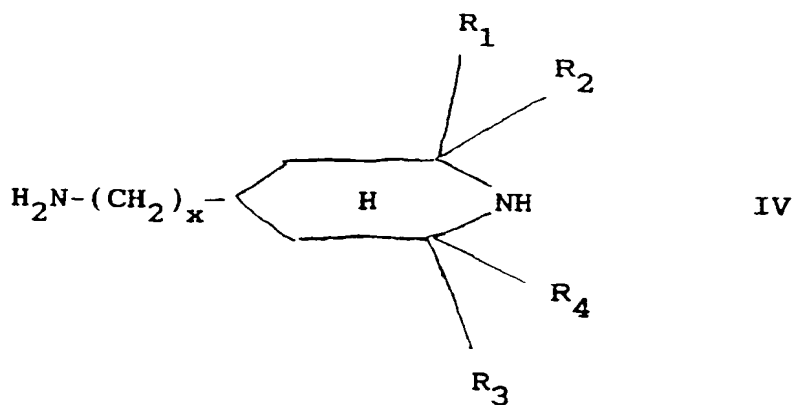
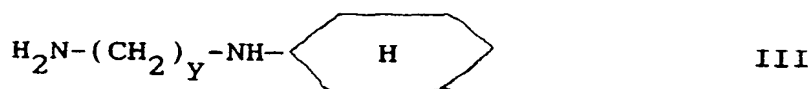
## Ansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymerer, welche hauptsächlich aus einer Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit und angepfropften Polyaminosäureketten bestehen.
2. Pfropfpolymerer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaminosäureketten über Imidbindungen mit der Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit, die der Formel I entspricht,



wobei

- 15 - m für 1 bis 5 und  
 - n für 3 bis 15 steht und  
 - die Molmasse der Grundstruktureinheit zwischen 600 und 9000 g/Mol liegt,  
 bei X mit den Polyaminosäureketten verknüpft sind.
- 20 3. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse zwischen 10 000 und 100 000 g/Mol liegt.
4. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass m für 1 bis 3 und n für 4 bis 8, und besonders m für 1 bis 2 und n für 5 bis 7 steht.
5. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaminosäureketten aus Aminosäuren und/oder Lactamen, insbesondere aus Caprolactam, Oenanthalactam, Laurinlactam,  
 25 Aminoundecansäure, Aminododecansäure, 4-Aminomethylbenzoesäure, allein oder in Kombination aufgebaut sind.
6. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaminosäureketten aus Polyamid-6, Polyamid-11 oder Polyamid-12 - Homo- oder Copolyamiden bestehen.
7. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaminosäureketten Carboxylendgruppen tragen, die zumindest teilweise mit primären Aminen umgesetzt sind.
- 30 8. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die primären Amine Alkylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, cyclische Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder aromatische Reste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen oder eine sterisch gehinderte zweite Aminofunktion tragende Amine, insbesondere solche der Formeln III und/oder IV sind,



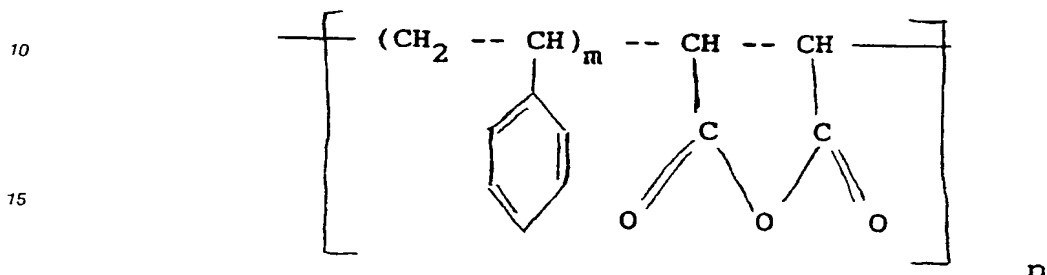
worin X für 0 bis 12

Y für 2 bis 12, insbesondere 3 und

R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> für gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methylgruppen, stehen.

9. Pfropfpolymere gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermasse 0.1 bis 15 Gew.% lineare Polyaminosäuremoleküle enthält.

10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Pfropfpolymeren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Aminosäuren und/oder Lactamen ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harz der Formel (II),



wobei

m für 1 bis 5

n für 3 bis 15 steht,

zugesetzt wird, die Mischung unter Inertgas aufgeschmolzen und unter Rühren bei Temperaturen bis 290°C und dem sich einstellenden Druck die Polymerisationsreaktion zur Erreichung des gewünschten Molekulargewichts durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem Ausgangsmonomer eine Mono- und/oder Dicarbonsäure in kettenlängenregelndem Molanteil zugesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsmischung ein monofunktionelles Amin in einem maximalen Molanteil zugesetzt wird, welcher der Formel

$C_A \leq C_{SMA} n + 50 \mu\text{Mol/g}$  Pfropfpolymeres

entspricht, wobei  $C_A$  für die Konzentration des Amines  $C_{SMA}$  für die Konzentration des SMA-Harzes (jeweils in  $\mu\text{Mol/g}$  Pfropfpolymeres) und n für die Zahl der Maleinsäureanhydridgruppen pro Styrol-Maleinsäureanhydrid-Molekül steht.

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung ein Amin, das ausser der kondensationsaktiven eine sterisch gehinderte Aminogruppe enthält, und insbesondere ein Amin der Formel III oder IV ist, zugesetzt wird.

14. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Pfropfpolymeren gemäss den Ansprüchen 1 bis 13, zur Herstellung von Formteilen insbesondere solchen mit dünnen Wandstärken.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 409 115 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90113519.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 8/30, C08G 81/02**

(22) Anmeldetag: **14.07.90**

(30) Priorität: **18.07.89 DE 3923769**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.01.91 Patentblatt 91/04**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **18.03.92 Patentblatt 92/12**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**  
**Selnastrasse 16**  
**CH-8001 Zürich(CH)**

(72) Erfinder: **Schmid, Eduard, Dr. sc. nat.**  
**Valbeuna**  
**CH-7402 Bonaduz(CH)**  
Erfinder: **Stoeppelmann, Georg, Dr.rer. nat.**  
**Sculmserstrasse 14**  
**CH-7402 Bonaduz(CH)**

(54) **Thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymere.**

(57) Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare Pfropfpolymere, welche hauptsächlich aus einer Styrol- Maleinimid-Grundstruktureinheit und angepfropften Polyaminosäureketten bestehend, ein Verfahren zur Herstellung derselben und ihre Verwendung. Diese Pfropfpolymeren besitzen gute thermoplastische Verarbeitungseigenschaften und eine erhebliche Variationsbreite von Eigenschaften und lehnen sich in ihrem Grundverhalten an die bekannten Polyaminosäure polyamide an, können jedoch ohne Verwendung eines komplizierten Verzweigungsreglersystems hergestellt werden.

EP 0 409 115 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 3519

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 060 649 (ASAHI-DOW LTD) * Seite 5; Ansprüche 1-15 ** - - - -	1	C 08 F 8/30 C 08 G 81/02
D,A	DE-A-1 905 452 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * Seite 6 - Seite 9; Ansprüche 1-4 ** - - - -	1	
A	DE-B-1 258 604 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument ** - - - -	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 89426D, TEREDA, HIROSHI: 'POLYOLEFIN-POLYAMIDE COPOLYMER COMPOSITION' Seite 43 ;Spalte 2 ; & JP-A-71038022 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) * Zusammenfassung ** - - - -	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 16, 16. Oktober 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 102673D, KONO, TAKUYA: 'POLYOLEFIN-POLYAMIDE BLENDS' Seite 31 ;Spalte 1 ; & JP-A-71038023 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) * Zusammenfassung ** - - - -	1	
A	DE-A-2 534 603 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 2; Anspruch 1 ** - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		22 Januar 92	PERMENTIER W.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Publication number : **0 467 551 A2**

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number : **91305994.5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C08J 9/18, C08J 3/00,  
C08J 9/12, C08J 9/22,  
A47G 19/22**

(22) Date of filing : **02.07.91**

(30) Priority : **02.07.90 US 546955**

(43) Date of publication of application :  
**22.01.92 Bulletin 92/04**

(84) Designated Contracting States :  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(71) Applicant : **ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY  
INC.  
3 Christina Centre Suite 902 201 N Walnut  
Street  
Wilmington Delaware 19801 (US)**

(72) Inventor : **Meyer, Bernard H.  
31 Newtown Square Road  
Newtown Square, Pennsylvania 19073 (US)  
Inventor : Kinslow, Joseph C.  
406 Gayley Street, Apt. B408  
Media, Pennsylvania 19063 (US)**

(74) Representative : **Cropp, John Anthony David et  
al  
MATHYS & SQUIRE 10 Fleet Street  
London, EC4Y 1AY (GB)**

(54) **Purification, impregnation and foaming of polymer particles.**

(57) Foamed polymer moldings which have reduced levels of low molecular weight materials and which may also be substantially free of residual blowing agent or halogenated hydrocarbons are obtained by continuously extracting polymer particles in a pressure vessel with a fluid at liquid or supercritical conditions to remove low molecular weight compounds while impregnating said particles with the extracting fluid; pre-expanding the purified, impregnated polymer particles recovered from the pressure vessel and molding the pre-expanded particles. In a preferred embodiment, the pre-expanded particles are reimpregnated with a pneumatogen such as solid CO<sub>2</sub>, air or nitrogen, prior to molding.

EP 0 467 551 A2

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention is directed to a method of impregnating and purifying polymers (which term, as used herein, also includes copolymers and mixtures of polymers) with carbon dioxide or other pneumatogens.

The preparation of molded foamed plastic articles is well known wherein plastic particles are impregnated with organic blowing agents, expanded to preliminary low density particles, referred to as pre-expanded particles or pre-puff, placed into a mold and finally expanded in the mold to form the desired fully expanded article. The most used organic blowing agent is n-pentane. Unfortunately, n-pentane is now considered to be environmentally undesirable in certain geographical areas in the quantities which are removed during expansion and molding. Also, although chlorofluorocarbons are satisfactory blowing agents, these materials are undesirable because they are believed to be harmful to the earth's upper ozone layer.

To eliminate this problem, various inert blowing agents such as carbon dioxide, nitrogen, air and other pneumatogens have been tried.

U.S. Patent 2,023,204 teaches to impregnate and foam polystyrene using carbon dioxide, nitrogen, sulfur hexafluoride, and the like.

U.S. Patent 2,531,665 teaches to impregnate polymers at 100-125°C with inert gas under pressure followed by cooling and reheating in a mold to bring about expansion.

U.S. Patent 2,848,427 teaches to impregnate polystyrene crosslinked with 0.01-0.25% DVB with CO<sub>2</sub> under pressure at a temperature below the T<sub>g</sub> until at least 2% CO<sub>2</sub> was absorbed.

U.S. Patent 3,243,485 teaches to impregnate films or sheet of polystyrene in dry ice.

U.S. Patent 4,695,621 teaches to purify polymers with supercritical carbon dioxide.

U.S. Patent 4,703,105 teaches to extract residual acrylonitrile and other low molecular weight compounds from ABS and styrene-acrylonitrile copolymers.

U.S. Patent 4,911,869 teaches to mold low density foam articles by re-impregnating the expanded particles with carbon dioxide or any other pneumatogen.

U.S. Patent 4,925,606 teaches to further expand extruded foam sheet by impregnating the expanded sheet with carbon dioxide.

DE 3,323,940 teaches a method of purifying poly (methacrylamide) by extracting the polymer with supercritical carbon dioxide or sulfur hexafluoride.

European Patent Publication 0,183,314 teaches to purify acrylonitrile-containing copolymers by extraction of acrylonitrile, styrene, alpha-methylstyrene, and other impurities with carbon dioxide or ethylene at critical or supercritical temperature and pressure.

European Patent Publication 0,281,464 teaches to purify styrene-vinylpyridine copolymers by extraction with supercritical carbon dioxide.

No one of the cited references teaches to extract and impregnate the polymers in one step. Also, no one has previously taught how to combine this step with expansion and molding.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION:

We have now found that by combining the steps of impregnation, purification and foaming into a single process a foamed article can be produced which contains extremely low amounts of residual blowing agent and even no residual blowing agent and very little organic residues from the polymer.

According to the present invention, there is provided a process for producing foamed polymer molding comprising the steps of

(a) continuously extracting polymer particles in a pressure vessel with a fluid at liquid or supercritical conditions to remove low molecular weight compounds while impregnating the polymer particles with the extracting fluid;

(b) recovering the purified, impregnated polymer particles from the pressure vessel;

(c) pre-expanding these particles at a temperature above the glass transition temperature of the polymer-fluid blend (i.e. above the glass transition temperature of the polymer impregnated with the extractant fluid); and

(d) forming a molding from said reimpregnated expanded particles.

In the process of the invention, a material that is also capable of being used as a pneumatogen, or blowing agent, for the expansion of polymer particles, is used as extractant. Step (a) is operated under conditions such that the polymer becomes impregnated with extractant and the extractant in the purified polymer particles obtained from step (a) is employed to pre-expand the particles to form the pre-puff which undergoes further expansion in the molding step where the pre-expanded particles are expanded and fused to form the molded products, usually under the influence of heat.